



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑰ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 100 41 680 A 1

⑮ Int. Cl. 7:  
**C 08 F 2/22**  
C 09 D 5/02  
C 09 D 133/20

⑯ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:  
Porzio, Robert Shane, Dr., Charlotte, N.C., US;  
Melan, Michael, Dr., 67157 Wachenheim, DE;  
Wildburg, Gerald, Dr., 67346 Speyer, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑯ Wässrige Polymerisatdispersion  
⑯ Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wässrige  
Polymerisatdispersionen und deren Verwendung in Be-  
schichtungsmitteln, insbesondere Hochglanzfarben.

DE 100 41 680 A 1

BEST AVAILABLE COPY

BUNDESDRUCKEREI 01.02 101 700/601/1

DE 100 41 680 A 1

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Polymerisatdispersionen, erhältlich durch radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation eines Monomerengemisches 1 und eines Monomerengemisches 2 nach der Zulauf-  
5 fahrweise, dadurch gekennzeichnet, daß

- a) die Polymerisation in einem Polymerisationsgefäß erfolgt, dem während der Polymerisation ein Monomerenstrom  $m$  zugeführt wird,
- b) der Monomerenstrom  $m$  aus dem Monomerenteilstrom  $m_1$ , bestehend aus dem Monomerengemisch 1 und/oder  
10 dem Monomerenteilstrom  $m_2$ , bestehend aus dem Monomerengemisch 2, gebildet wird,
- c) während der Monomerenzufuhr der Mengenanteil des Monomerenteilstroms  $m_2$  am Monomerenstrom  $m$  zunimmt,
- d) der Monomerenstrom  $m$  am Beginn der Monomerenzufuhr zu wenigstens 90 Gew.-% aus dem Monomerenteil-  
15 strom  $m_1$  besteht,
- e) der Monomerenstrom  $m$  am Ende des Monomerenzufuhr zu wenigstens 90 Gew.-% aus dem Monomerenteil-  
strom  $m_2$  besteht,
- f) das Monomerengemisch 1 bei alleiniger Polymerisation ein Polymerisat ergeben würde, dessen Glasübergangs-  
20 temperatur  $T_g^1 \leq 50^\circ\text{C}$  beträgt,
- g) das Monomerengemisch 2 bei alleiniger Polymerisation ein Polymerisat ergeben würde, dessen Glasübergangs-  
temperatur  $T_g^2 > 50^\circ\text{C}$  beträgt,
- h) die Differenz zwischen den Glasübergangstemperaturen  $T_g^2$  und  $T_g^1$  wenigstens  $10^\circ\text{C}$  beträgt und
- i) das Verhältnis der Gesamtmengen an Monomerengemisch 1 und Monomerengemisch 2 von 20 : 80 bis 60 : 40  
beträgt.

25 [0002] Ferner betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser wässrigen Polymerisatdispersionen sowie deren Verwendung in Beschichtungsmitteln.

[0003] Gemäß ihrer Fähigkeit, Licht zu reflektieren, werden Farben üblicherweise in drei Kategorien eingeteilt:

- 1. Mattanstrichfarben mit einem Spiegelglanz von weniger als 15% Reflexion,
- 2. Seidenglanzfarben mit einem Spiegelglanz von etwa 35% bis 50% Reflexion und
- 30 3. Hochglanzfarben mit einem Spiegelglanz von  $\geq 70\%$  Reflexion,

jeweils bezogen auf Licht mit einem Auftreffwinkel von  $60^\circ$ .

[0004] Farben auf Lösungsmittelbasis können leicht in diesen drei Kategorien formuliert werden. Bei Latexfarben,  
35 d. h. Farben, die neben einem Pigment als fargebendem Bestandteil eine wässrige Polymerisatdispersion als filmbildende Bindemittel enthalten, ist es schwierig, einen hohen Spiegelglanz zu erreichen. Der im Vergleich zu Farben auf Öl-  
basis niedrigere Glanz von Latexfarben hat seine Ursache im Prozeß der Filmbildung. Im Vergleich zu dem auf moleku-  
larer Ebene gelösten Polymerisat der Ölfarben haben Polymerisate von wässrigen Polymerisatdispersionen üblicher-  
40 weise ein höheres Molekulargewicht und liegen als individuelle Polymerisatteilchen vor. Ein verzögter oder sehr be-  
schränkter Fluß der Makromoleküle ist die Folge. Dieser Umstand sowie bleibende Texturen sind die wesentlichen Ur-  
sachen dafür, daß mit wässrigen Polymerisatdispersionen üblicherweise nur ein geringerer Glanz erzielt wird.

[0005] Bei der vorliegenden Erfindung ist von folgendem Stand der Technik auszugehen.

[0006] Verfahren zur Herstellung wässriger Polymerisatdispersionen, bei denen die Monomeren dem Polymerisations-  
gefäß nach der sogenannten Gradientenfahrweise zugeführt werden, sind dem Fachmann hinreichend bekannt.

[0007] So wird in der US-A 3,804,881 allgemein ein Emulsionspolymerisationverfahren offenbart, bei dem dem Poly-  
merisationsgefäß ein Monomerenstrom zugeführt wird, der sich aus wenigstens zwei Monomerenteilströmen zusam-  
mensetzt und dessen Zusammensetzung sich durch Variation der wenigstens zwei Monomerenteilströme während der  
Zufuhr kontinuierlich ändert. Die spezifische Ausgestaltung der erfindungsgemäß vorliegenden wässrigen Polymerisat-  
dispersion sowie deren Verwendung als Bindemittel in Beschichtungsmitteln wird nicht beschrieben.

[0008] In der WO 92/01004 wird ein Emulsionspolymerisationsverfahren beschrieben, bei welchem dem Polymerisa-  
tionsreaktor kontinuierlich Monomeren zugeführt werden, wobei die Versorgung mit Monomeren aus zwei hintereinan-  
der angeordneten Behältern erfolgt, von denen der zweite Behälter in den ersten Behälter mündet, welcher selbst in den  
Reaktor mündet, wobei im ersten Behälter am Beginn der Monomerenzufuhr ein spezifisches Monomerengemisch 1 und  
50 im zweiten Behälter ein spezifisches Monomerengemisch 2 enthalten ist. Die resultierenden Emulsionspolymerisate  
werden als Klebstoffe in Haftfolien eingesetzt.

[0009] Bei Bindemittelpolymerisaten für Beschichtungsmittel, insbesondere Hochglanzfarben, bei denen die Binde-  
mittelpolymerisate unter Zufuhr wenigstens zweier unterschiedlicher Monomerenmischungen hergestellt werden, ist von  
folgendem Stand der Technik auszugehen.

[0010] Die EP-A 429 207 beschreibt wässrige Polymerisatdispersionen, deren Polymerisatteilchen eine Kern-Schale-  
60 Struktur aufweisen, wobei die den Kern bildenden Polymerisate eine höhere Glasübergangstemperatur aufweisen als die  
Polymerisate, welche die Schale bilden. Die Polymerisatteilchen weisen eine Teilchengröße von 20 bis 70 nm auf. Die  
beschriebenen Polymerisatdispersionen werden zur Herstellung niedrig pigmentierter Beschichtungsmittel mit verbes-  
sertem Glanz und verbesserter Blockfestigkeit verwendet. Nachteilig ist die geringe Teilchengröße, die zu Viskositäts-  
problemen und Stabilitätsproblemen bei der Herstellung der wässrigen Polymerisatdispersionen führt.

[0011] Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE-A 44 39 459 geht eine wässrige Polymerisatdispersion hervor, die  
durch eine zweistufige wässrige Emulsionspolymerisation hergestellt wurde. Der Differenzbetrag zwischen den Glas-  
übergangstemperaturen  $T_g^1$  und  $T_g^2$  der einzelnen Stufen beträgt wenigstens  $20^\circ\text{C}$ . Bezugen auf die Gesamtmenge der zu  
65 polymerisierenden Monomeren, sind 0,1 bis 10 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Haftmonomers einpolymerisiert, wovon

20 bis 100 Mol.-% in der ersten Polymerisationsstufe einpolymerisiert werden. Es hat sich gezeigt, daß die beschriebenen Polymerisatdispersionen zu Anstrichmitteln führen, deren Glanz für bestimmte Anwendungen nicht ausreichend ist. [0012] Die deutsche Auslegeschrift mit der Nummer 12 20 613 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisatdispersionen durch Polymerisation mindestens eines filmbildenden Monomeren, mindestens eines nichtfilmildenden Monomeren und einer ungesättigten Carbonsäure. Die Polymerisation erfolgt zweistufig, wobei in der ersten Stufe mindestens 70 Gew.-% der Gesamtmenge des filmbildenden Monomers und bis zu 70 Gew.-% des nichtfilmildenden Monomers mischpolymerisiert werden und in einer zweiten Polymerisationsstufe die restlichen Mengen der Monomere mischpolymerisiert werden. Die offenbarten Polymerisatdispersionen liefern zwar Anstrichmittel mit hohem Glanz, weisen aber den Nachteil einer unzureichenden Blockfestigkeit auf.

5

[0013] Die EP-A 609 756 beschreibt Anstrichmittel mit einem mehrstufigen Polymerisat, welches mindestens zwei Polymerisatdomänen aufweist, wobei eine Polymerisatdomäne eine Glasübergangstemperatur im Bereich von -5 bis -55°C aufweist und 90 bis 10 Gew.-% des Gesamtpolymerisats darstellt, und die andere Polymerisatdomäne eine Glasübergangstemperatur im Bereich von 0 bis +50°C aufweist und 10 bis 90 Gew.-% des Gesamtpolymerisats darstellt. Die Glanzeigenschaften des Anstrichmittels werden nicht angesprochen.

10

[0014] Aus der EP-A 379 892 gehen Bindemittel für wässrige Glanzfarben hervor, die aus einem Kernmaterial mit einer Glasübergangstemperatur von über 40°C und einem Schalenmaterial mit einer Glasübergangstemperatur unter 70°C, jedoch mindestens 20°C unter der des Kernmaterials aufgebaut sind, wobei die Teilchen einen Durchmesser von unter 200 nm haben und am Aufbau des Schalenmaterials ein Polymerisat mit wenigstens 4 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure und mehr als 80 Gew.-% eines oder mehrerer Monomere aus der Gruppe umfassend Styrol und (Meth)acrylalkylester mit mindestens 4 C-Atomen im Alkylrest beteiligt ist. Das harte Kernmaterial macht 5 bis 45 Gew.-% des Gesamtpolymerisats aus.

15

[0015] Die beim Deutschen Patent- und Markenamt vom Anmelder eingereichte Patentanmeldung mit der Aktenzeichennummer 199 54 619 betrifft die Verwendung wässriger Polymerisatdispersionen zweiphasiger Polymerisate als Bindemittel in Hochglanzfarben. Kennzeichnend für diese zweiphasigen Polymerisate ist, daß entweder bei der Polymerisation der ersten oder der zweiten Polymerisatphase wenigstens ein Kettenübertragungsreagenz eingesetzt wird. Die resultierenden Farben weisen ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Glanz und Blockfestigkeit auf.

20

[0016] Auch die vom Anmelder beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereichte Patentanmeldung mit der Aktenzeichennummer 199 52 671 betrifft die Verwendung wässriger Polymerisatdispersionen wenigstens zweiphasiger Polymerisate, als Bindemittel in Hochglanzfarben. Die erste und die wenigstens zweite Polymerisatphase werden durch Glasübergangstemperaturbereiche und durch spezifische Zusammensetzungen definiert. Kennzeichnend ist, daß die erste und/oder wenigstens zweite Polymerisatphase 0,1 bis 10 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Haftmonomeren enthält. Die aus den erfindungsgemäß zugänglichen Polymerisatdispersionen formulierten Hochglanzanstrichmittel weisen einen hohen Glanz und eine hohe Naßscheuerfestigkeit bei befriedigender Blockfestigkeit auf.

30

[0017] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, wässrige Polymerisatdispersionen bereit zu stellen, welche als Bindemittel in Beschichtungsmitteln verwendet werden können und welche einen hohen Glanz und eine hohe Blockfestigkeit der Beschichtung gewährleisten.

35

[0018] Demgemäß wurden die oben beschriebenen wässrigen Polymerisatdispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung als Bindemittel in Beschichtungsmitteln gefunden.

40

[0019] Wässrige Polymerisatdispersionen sind durch radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren zugänglich. Diese ist vielfach vorbeschrieben und dem Fachmann daher hinreichend bekannt [vgl. z. B. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, Seiten 659 bis 677, John Wiley & Sons, Inc., 1987; D. C. Blackley, Emulsion Polymerisation, Seiten 155 bis 465, Applied Science Publishers, Ltd., Essex, 1975; D. C. Blackley, Polymer Latices, 2<sup>nd</sup> Edition, Vol. 1, Seiten 33 bis 415, Chapman & Hall, 1997; H. Warson, The Applications of Synthetic Resin Emulsions, Seiten 49 bis 244, Ernest Benn, Ltd., London, 1972; D. Diederich, Chemie in unserer Zeit 1990, 24, Seiten 135 bis 142, Verlag Chemie, Weinheim; J. Piirma, Emulsion Polymerisation, Seiten 1 bis 287, Academic Press, 1982; F. Hölscher, Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, Seiten 1 bis 160, Springer-Verlag, Berlin, 1969 und die Patentschrift DE-A 40 03 422]. Die radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation erfolgt üblicherweise so, daß man die ethylenisch ungesättigten Monomeren, häufig unter Mitverwendung von Dispergiermitteln, in wässrigem Medium dispers verteilt und mittels wenigstens eines radikalischen Polymerisationsinitiators polymerisiert. Häufig werden bei den erhaltenen wässrigen Polymerisatdispersionen die Restgehalte an nicht umgesetzten ethylenisch ungesättigten Monomeren durch dem Fachmann ebenfalls bekannte chemische und/oder physikalische Methoden [siehe beispielsweise EP-A 771 328, DE-A 196 24 299, DE-A 196 21 027, DE-A 197 41 184, DE-A 197 41 187, DE-A 198 05 122, DE-A 198 28 183, DE-A 198 39 199, DE-A 198 40 586 und DE-A 198 47 115] herabgesetzt.

45

[0020] Erfindungsgemäß werden die zu polymerisierenden ethylenisch ungesättigten Monomeren dem Polymerisationsgefäß während der Polymerisation in Form eines Monomerstromes  $\dot{m}$  [ausgedrückt in Menge pro Zeiteinheit] zugeführt. Der Monomerstrom  $\dot{m}$  ist abhängig von der Größe des Polymerisationsgefäßes und den gewählten Polymerisationsbedingungen und kann von wenigen Gramm pro Minute bis zu einigen Tonnen pro Stunde betragen. Üblich sind  $\geq 0,1 \text{ g/min}$ ,  $\geq 1 \text{ g/min}$ ,  $\geq 10 \text{ g/min}$ ,  $\geq 50 \text{ g/min}$ ,  $\geq 100 \text{ g/min}$ ,  $\geq 500 \text{ g/min}$ ,  $\geq 1000 \text{ g/min}$ ,  $\geq 5000 \text{ g/min}$ ,  $\geq 10000 \text{ g/min}$ ,  $\geq 50000 \text{ g/min}$ ,  $\geq 0,1 \text{ t/h}$ ,  $\geq 0,5 \text{ t/h}$ ,  $\geq 1 \text{ t/h}$ ,  $\geq 5 \text{ t/h}$  oder  $\geq 10 \text{ t/h}$ . Selbstverständlich ist es auch möglich, den Monomerstrom  $\dot{m}$  während der Polymerisation, abhängig von den Polymerisationsanforderungen, variabel zu gestalten. Von Vorteil ist es, wenn der Monomerstrom  $\dot{m}$  dem Polymerisationsgefäß derart zugeführt wird, daß die Monomerenzufuhr nach Maßgabe der Monomerabreaktion zum Polymerisat erfolgt und so gesteuert wird, daß zu jedem Zeitpunkt der Monomerenzufuhr, die bereits zugeführten Monomeren zu wenigstens 85 Gew.-%, häufig zu wenigstens 90 Gew.-% und oft zu wenigstens 95 Gew.-% zum Polymerisat umgesetzt sind. Die hierfür erforderlichen Maßnahmen (z. B. Erhöhung oder Erniedrigung der Reaktionstemperatur, des Monomerstroms  $\dot{m}$ , der Radikalstartermenge etc.), sind dem Fachmann bekannt oder können von ihm in einfacher Weise, beispielsweise aus der quantitativen Bestimmung der Energiebilanz, abgeleitet werden.

50

[0021] Der dem Polymerisationsgefäß zugeführte Monomerstrom  $\dot{m}$  setzt sich aus den Monomerenteilströmen  $\dot{m}_1$

und  $m_2$  zusammen. Diese Monomerenteilströme können dem Polymerisationsgefäß über separate Zuläufe zugeführt werden. Diese können sich oberhalb und/oder unterhalb des Flüssigkeitsspiegels innerhalb des Polymerisationsgefäßes befinden. Günstig ist es, wenn die Zuläufe derart erfolgen, daß eine rasche Vermischung, beispielsweise durch Rühren, innerhalb des Reaktionsmediums erfolgt. Selbstverständlich können die Monomerenteilströme  $m_1$  und  $m_2$  vor der Zufuhr in das Polymerisationsgefäß gemischt und diesem als ein Monomerenzstrom  $m$  zugeführt werden. Die Mischung der Monomerenteilströme kann durch handelsübliche und daher dem Fachmann bekannte statische und/oder dynamische Mischeinrichtungen, beispielsweise in der Zulaufleitung zum Polymerisationsgefäß erfolgen.

[0022] Erfindungswesentlich ist, daß während der Monomerenzfuhr der Mengenanteil des Monomerenteilstroms  $m_2$  am Monomerenzstrom  $m$  zunimmt. Von besonderem Vorteil ist es, wenn der Mengenanteil des Monomerenteilstroms  $m_2$  am Monomerenzstrom  $m$  stetig zunimmt. Der Monomerenzstrom  $m$  besteht am Beginn der Monomerenzfuhr zu wenigstens 90 Gew.-%, oft zu wenigstens 95 Gew.-%, häufig zu 100 Gew.-% und alle Werte dazwischen aus dem Monomerenteilstrom  $m_1$ . Am Ende der Monomerenzfuhr besteht der Monomerenzstrom  $m$  dagegen zu wenigstens 90 Gew.-%, oft zu wenigstens 95 Gew.-%, häufig zu 100 Gew.-% und alle Werte dazwischen aus Monomerenteilstrom  $m_2$ .

[0023] Die Monomerenzfuhr kann aber auch derart erfolgen, daß der Monomerenzstrom  $m$  am Ende der Polymerisation aus reinem Monomerengemisch 2 besteht, von dem bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Monomerengemisches 2, dem Polymerisationsgefäß ohne Beimischen des Monomerengemisches 1 zugeführt werden können.

[0024] Das den Monomerenteilstrom  $m_1$  bildende Monomerengemisch 1 wird so gewählt, daß es bei alleiniger Polymerisation ein Polymerisat ergeben würde, dessen Glasübergangstemperatur  $T_g^1 \leq 50^\circ\text{C}, \leq 30^\circ\text{C}, \leq 10^\circ\text{C}, \leq -10^\circ\text{C}$  oder  $\leq -30^\circ\text{C}$  ist. Dagegen wird das den Monomerenteilstrom  $m_2$  bildende Monomerengemisch 2 so gewählt, daß es bei alleiniger Polymerisation ein Polymerisat ergeben würde, dessen Glasübergangstemperatur  $T_g^2 > 50^\circ\text{C}, \geq 60^\circ\text{C}, \geq 70^\circ\text{C}, \geq 80^\circ\text{C}, \geq 90^\circ\text{C}$  oder  $\geq 100^\circ\text{C}$  ist.

[0025] Die Differenz zwischen den Glasübergangstemperaturen  $T_g^2$  und  $T_g^1$  beträgt wenigstens  $10^\circ\text{C}$ , häufig wenigstens  $20^\circ\text{C}$ , wenigstens  $30^\circ\text{C}$  oder wenigstens  $40^\circ\text{C}$  und oft sogar wenigstens  $50^\circ\text{C}$ , wenigstens  $60^\circ\text{C}$ , wenigstens  $70^\circ\text{C}$ , wenigstens  $80^\circ\text{C}$  oder wenigstens  $90^\circ\text{C}$  bzw. wenigstens  $100^\circ\text{C}$ . Erfindungsgemäß vorteilhaft ist es, wenn das Monomerengemisch 1 eine Glasübergangstemperatur  $T_g^1 \leq 30^\circ\text{C}$  und das Monomerengemisch 2 eine Glasübergangstemperatur  $T_g^2 \geq 80^\circ\text{C}$  aufweist.

[0026] Mit der Glasübergangstemperatur  $T_g$ , ist der Grenzwert der Glasübergangstemperatur gemeint, dem diese gemäß G. Kanig (Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere, Bd. 190, Seite 1, Gleichung 1) mit zunehmendem Molekulargewicht zustrebt. Die Glasübergangstemperatur wird nach dem DSC-Verfahren ermittelt (Differential Scanning Calorimetry, 20 K/min. midpoint-Messung, DIN 53 765).

[0027] Nach Fox (T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. II] 1, Seite 123 und gemäß Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 19, Seite 18, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) gilt für die Glasübergangstemperatur von höchstens schwach vernetzten Mischpolymerisaten in guter Näherung:

$$35 \quad 1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n$$

wobei  $x^1, x^2, \dots, x^n$  die Massenbrüche der Monomeren 1, 2, ..., n und  $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$  die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., n aufgebauten Polymerisaten in Grad Kelvin bedeuten. Die  $T_g$ -Werte für die Homopolymerisate der meisten Monomeren sind bekannt und z. B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. 5, Vol. A21, Seite 169, Verlag Chemie, Weinheim, 1992, aufgeführt; weitere Quellen für Glasübergangstemperaturen von Homopolymerisaten bilden z. B. J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, ist Ed., J. Wiley, New York 1966, 2<sup>nd</sup> Ed. J. Wiley, New York 1975, und 3<sup>rd</sup> Ed. J. Wiley, New York 1989.

[0028] Von Bedeutung ist, daß das Verhältnis der Gesamtmenge an Monomerengemisch 1 und Monomerengemisch 2 von 20 : 80 bis 60 : 40, oder von 30 : 70 bis 60 : 40, oft von 35 : 65 bis 55 : 45 und häufig von 40 : 60 bis 50 : 50 beträgt.

[0029] In einer Verfahrensvariante kann sich vor Initiierung der Polymerisationsreaktion die Gesamtmenge an Monomerengemisch 1 in einem Vorratsbehälter 1 und die Gesamtmenge an Monomerengemisch 2 in einem Vorratsbehälter 2 befinden. Während der Polymerisation wird dem Polymerisationsgefäß das im Vorratsbehälter 1 befindliche Monomerengemisch kontinuierlich oder diskontinuierlich zugeführt und dabei gleichzeitig Monomerengemisch 2 aus dem Vorratsbehälter 2 in den Vorratsbehälter 1 eingeleitet und mit dem im Vorratsbehälter 1 befindlichen Monomerengemisch vermischt.

[0030] Für die die Monomerengemische 1 und 2 bildenden ethylenisch ungesättigte Monomere kommen u. a. insbesondere in einfacher Weise radikalisch polymerisierbare Monomere in Betracht, wie beispielsweise Ethylen, vinylaromatische Monomere, wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol,  $\alpha$ -Chlorstyrol oder Vinyltoluole, Vinyl- oder Vinylidenhalogenide, wie Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid, Ester aus Vinylalkohol und 1 bis 18 C-Atome aufweisenden Monocarbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butyrat, Vinyllaurat und Vinylstearat, Ester aus vorzugsweise 3 bis 6 C-Atome aufweisenden  $\alpha, \beta$ -monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, wie insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure, mit im allgemeinen 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 C-Atome aufweisenden Alkanolen, wie besonders Acrylsäure- und Methacrylsäuremethyl-, -ethyl-, -n-butyl-, -iso-butyl und -2-ethylhexylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäure-di-n-butylester, Nitrite  $\alpha, \beta$ -monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Acrylnitril sowie C<sub>4-8</sub>-konjugierte Diene, wie 1,3-Butadien und Isopren. In aller Regel weisen diese Monomeren in Wasser bei Normalbedingungen ( $25^\circ\text{C}$ , 1 bar) lediglich eine mäßige bis geringe Löslichkeit auf.

[0031] Monomere, die unter den vorgenannten Bedingungen eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen, sind beispielsweise  $\alpha, \beta$ -monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Mono- und C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, deren wasserlösliche Salze und deren Amide, wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure sowie deren Alkalimetall- und Ammoniumsalze, Acrylamid und Methacrylamid, ferner Vinylsulfonsäure und deren wasserlösliche Salze sowie N-Vinylpyrrolidon. Diese Monomere werden üblicherweise in Gesamtmengen  $\leq 5$  Gew.-%,  $\leq 3$  Gew.-% oder  $\leq 2$  Gew.-%, bezogen auf das jeweilige Monomerengemisch 1 oder 2, eingesetzt.

[0032] Monomere, die üblicherweise die innere Festigkeit der Verfilmungen der erfundsgemäßen Polymerisate erhöhen, weisen normalerweise wenigstens eine Epoxy-, Hydroxy-, N-Methylol- oder Carbonylgruppe, oder wenigstens zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen auf. Beispiele hierfür sind N-Alkylolamide von 3 bis 10 C-Atome aufweisenden  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, unter denen das N-Methylolacrylamid und das N-Methylolmethacrylamid ganz bevorzugt sind sowie deren Ester mit 1 bis 4 C-Atomen aufweisenden Alkanolen. Daneben kommen auch zwei Vinylreste aufweisende Monomere, zwei Vinylidenreste aufweisende Monomere sowie zwei Alkenylreste aufweisende Monomere in Betracht. Besonders vorteilhaft sind dabei die Di-Ester zweiwertiger Alkohole mit  $\alpha,\beta$ -monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren unter denen die Acryl- und Methacrylsäure bevorzugt sind. Beispiele für derartige zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisende Monomere sind Alkylenglykoldiacrylate und -dimethacrylate, wie Ethylenglykoldiacrylat, 1,2-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Propylenglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylat und Ethylenglykoldimethacrylat, 1,2-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butylenglykoldimethacrylate sowie Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat. In diesem Zusammenhang von besonderer Bedeutung sind auch die Methacrylsäure- und Acrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Hydroxyalkylester, wie n-Hydroxyethyl-, n-Hydroxypropyl- oder n-Hydroxybutylacrylat bzw. -methacrylat sowie Verbindungen, wie Diacetonacrylamid und Acetylacetoxymethacrylat. Die vorgenannten Monomeren werden, wenn überhaupt, in Mengen  $\leq 3$  Gew.-%,  $\leq 2$  Gew.-% oder  $\leq 1$  Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des jeweiligen Monomerengemisches 1 bzw. 2, einpolymerisiert.

[0033] Neben den genannten Monomeren können in den Monomerengemischen gegebenenfalls weitere Monomere enthalten sein um den jeweiligen Beschichtungsmassen eine höhere Festigkeit zu verleihen. Hier sind beispielsweise Siloxan gruppen enthaltende Monomere, wie die Vinyltrialkoxysilane, beispielsweise Vinyltrimethoxysilan, Alkylvinyl-dialkoxysilane, Acryloxyalkyltrialkoxysilane, oder Methacryloxyalkyltrialkoxysilane, wie beispielsweise Acryloxyethyltrimethoxysilan, Methacryloxyethyltrimethoxysilan, Acryloxypropyltrimethoxysilan oder Methacryloxypropyltrimethoxysilan aber auch Harnstoffderivate, wie beispielsweise N-(2-Methacryloxyethyl)ethylenharnstoff oder N-(2-Methacryloxyethyl)thioharnstoff und zu nennen. Die genannten Monomere können in Gesamt mengen  $\leq 5$  Gew.-%,  $\leq 4$  Gew.-%,  $\leq 3$  Gew.-%,  $\leq 2$  Gew.-% oder  $\leq 1$  Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge aus Monomerengemisch 1 und 2, eingesetzt werden.

[0034] Selbstverständlich ist es auch möglich, daß die Monomerengemisch 1 bzw. Monomerengemisch 2 jeweils nur aus einer Monomerensorte besteht.

[0035] Bevorzugt besteht das Monomerengemisch 1 jedoch zu wenigstens 50 Gew.-%, insbesondere bevorzugt zu wenigstens 80 Gew.-% aus wenigstens einem C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylacrylat, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, n-Hexyl- oder 2-Ethylhexylacrylat, einem C<sub>5</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylmethacrylat, beispielsweise n-Pentyl-, n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, 2-Ethylhexyl-, n-Nonyl-, oder n-Decylmethacrylat, einem C<sub>5</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl(meth)acrylat, beispielsweise Cyclopentyl- oder Cyclohexylacrylat oder -methacrylat, einem C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Dialkylmaleinat, beispielsweise Maleinsäuredimethyl- oder -di-n-butylester und/oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Dialkylfumarat, beispielsweise Fumarsäuredimethyl- oder -di-n-butylester und das Monomerengemisch 2 zu wenigstens 50 Gew.-% und insbesondere bevorzugt zu wenigstens 80 Gew.-% aus wenigstens einem vinylaromatischen Monomer, beispielsweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, o- oder p-Vinyltoluol, einem C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylmethacrylat, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl- oder tert.-Butylmethacrylat und/oder einem  $\alpha,\beta$ -unctesättigten Carbonsäurenitril oder -dinitril, wie beispielsweise Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäuredinitril oder Fumarsäuredinitril.

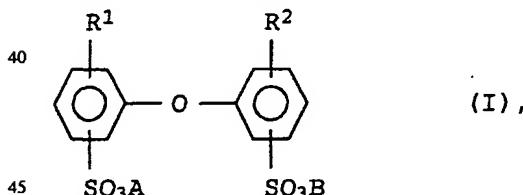
[0036] Wesentlich ist, daß sowohl das Monomerengemisch 1 als auch das Monomerengemisch 2 dem Polymerisationsgefäß in Substanz, also ohne Lösungsmittel, oder aber auch in Form einer vorgebildeten wässrigen Emulsion zugeführt werden kann.

[0037] Als radikalische Polymerisationsinitiatoren kommen erfundsgemäß alle diejenigen in Betracht, die in der Lage sind, eine radikalische wässrige Emulsionspolymerisation auszulösen. Es kann sich dabei prinzipiell sowohl um Peroxide als auch um Azoverbindungen handeln. Selbstverständlich kommen auch Redoxinitiator systeme in Betracht. Als Peroxide können prinzipiell anorganische Peroxide, wie Wasserstoffperoxid oder Peroxodisulfate, wie die Mono- oder Di-Alkalimetall- oder Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, beispielsweise deren Mono- und Di-Natrium-, -Kalium- oder -Ammoniumsalze oder organische Peroxide, wie Alkylhydroperoxide, beispielsweise tert.-Butyl-, p-Menthyl- oder Cumylhydroperoxid, sowie Dialkyl- oder Diarylperoxide, wie Di-tert.-Butyl- oder Di-Cumylperoxid eingesetzt werden. Als Azoverbindung findet im wesentlichen Azobisisobutyronitril Verwendung. Als Oxidationsmittel für Redox-initiator systeme kommen im wesentlichen die oben genannten Peroxide in Betracht. Als entsprechende Reduktionsmittel können Schwefelverbindungen mit niedriger Oxidationsstufe, wie Alkalimetalsulfite, beispielsweise Kalium- und/oder Natriumsulfit, Alkalihydrogensulfite, beispielsweise Kalium- und/oder Natriumhydrogensulfit, Alkalimetabisulfite, beispielsweise Kalium- und/oder Natriummetabisulfit, Formaldehydsulfoxylate, beispielsweise Kalium- und/oder Natriumformaldehydsulfoxylat, Alkalalisalze, speziell Kalium- und/oder Natriumsalze aliphatische Sulfinsäuren und Alkalimetallhydrogensulfide, wie beispielsweise Kalium- und/oder Natriumhydrogensulfid, Salze mehrwertiger Metalle, wie Eisen(II)-sulfat, Eisen(II)-Ammoniumsulfat, Eisen(II)-phosphat, Endiole, wie Dihydroxymaleinsäure, Benzoin und/oder Ascorbinsäure sowie reduzierende Saccharide, wie Sorbose, Glucose, Fructose und/oder Dihydroxyacetone eingesetzt werden. Um die radikalische wässrige Emulsionspolymerisation aus Sicht der gewünschten Eigenschaften sowie bezügliche einer hohen Wirtschaftlichkeit besonders effizient zu führen, ist die Verwendung anorganischer Peroxide, wie beispielsweise Di-Natrium-, Di-Kalium- und/oder Di-Ammoniumperoxodisulfat, als radikalischer Starter bevorzugt. Vorrangig beträgt die Menge des eingesetzten radikalischen Polymerisationsinitiators, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, 0,1 bis 5 Gew.-%.

[0038] Die Art und Weise, in der der radikalische Polymerisationsinitiator im Verlauf der erfundsgemäßen radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsgefäß zugegeben wird, ist eher von untergeordneter Bedeutung. Der Polymerisationsinitiator kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach

Maßgabe seines Verbrauchs im auf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise zugesetzt werden. Im einzelnen hängt dies in an sich dem Fachmann bekannter Weise u. a. von der chemischen Natur des Polymerisationsinitiators, dem zu polymerisierenden Monomerensystem, dem Reaktordruck und der Polymerisationstemperatur ab.

- 5 [0039] Als Reaktionstemperatur für die erfundungsgemäße radikalische wässrige Emulsionspolymerisation kommt der gesamte Bereich von 0 bis 170°C in Betracht; Temperaturen von 70 bis 120°C, vorzugsweise 80 bis 100°C und besonders bevorzugt > 85 bis 100°C werden jedoch bevorzugt angewendet. Die erfundungsgemäße radikalische wässrige Emulsionspolymerisation kann bei einem Druck kleiner, gleich oder größer 1 bar (absolut) durchgeführt werden, so daß die Polymerisationstemperatur 100°C übersteigen und bis zu 170°C betragen kann. Vorzugsweise werden leichtflüchtige
- 10 Monomere wie Ethylen, Butadien oder Vinylchlorid unter erhöhtem Druck polymerisiert. Dabei kann der Druck 1,2, 1,5, 2, 5, 10, 15 bar oder noch höhere Werte einnehmen. Werden Emulsionspolymerisationen im Unterdruck durchgeführt, werden Drücke von 950 mbar, häufig von 900 mbar und oft 850 mbar (absolut) eingestellt. Vorteilhaft wird die radikalische wässrige Emulsionspolymerisation bei 1 bar (absolut) unter Inertgasatmosphäre, wie beispielsweise unter Stickstoff oder Argon durchgeführt.
- 15 [0040] Üblicherweise werden im Rahmen der erfundungsgemäßen radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation Dispergiermittel mitverwendet, die sowohl die Monomerentröpfchen als auch Polymerisatteilchen in der wässrigen Phase dispers verteilt halten und so die Stabilität der erzeugten wässrigen Polymerisatdispersion gewährleisten. Als solche kommen sowohl die zur Durchführung von radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisationen üblicherweise eingesetzten Schutzkolloide als auch Emulgatoren in Betracht.
- 20 [0041] Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Cellulosedervivate oder Vinylpyrrolidon enthaltende Copolymerivate. Eine ausführliche Beschreibung weiterer geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Seiten 411 bis 420, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961. Selbstverständlich können auch Gemische aus Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden verwendet werden. Vorzugsweise werden als Dispergiermittel ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 1000 liegen. Sie können sowohl anionischer, kationischer oder nichtionischer Natur sein. Selbstverständlich müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächenaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall anhand weniger Versuche überprüft werden kann. Im allgemeinen sind anionische Emulgatoren untereinander und mit nichtionischen Emulgatoren verträglich. Desgleichen gilt auch für kationische Emulgatoren, während anionische und kationische Emulgatoren meistens nicht miteinander verträglich sind. Gebräuchliche Emulgatoren sind z. B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>6</sub> bis C<sub>12</sub>), ethoxylierte Fetalkohole (EO-Grad: 3 bis 50; Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>36</sub>) sowie Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>5</sub> bis C<sub>12</sub>), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>) und ethoxilierte Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>6</sub> bis C<sub>12</sub>), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>) und von Alkyaryl sulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>9</sub> bis C<sub>18</sub>). Weitere geeignete Emulgatoren finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Seiten 192 bis 208, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961.
- 30 [0042] Als grenzflächenaktive Substanzen haben sich ferner Verbindungen der allgemeinen Formel I



- 40 worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> C<sub>4</sub>- bis C<sub>24</sub>-Alkyl bedeuten und einer der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> auch für Wasserstoff stehen kann, und A und B Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können, erwiesen. In der allgemeinen Formel I bedeuten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> bevorzugt lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen oder H-Atome, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> nicht beide gleichzeitig H-Atome sind. A und B sind bevorzugt Natrium-, Kalium- oder Ammoniumionen, wobei Natriumionen besonders bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft sind Verbindungen I, in denen A und B Natriumionen, R<sup>1</sup> ein verzweigter Alkylrest mit 12 C-Atomen und R<sup>2</sup> ein H-Atom oder R<sup>1</sup> sind. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax® 2A1 (Marke der Dow Chemical Company). Die Verbindungen I sind allgemein bekannt, z. B. aus US-A 4,269,749, und im Handel erhältlich.
- 50 [0043] Selbstverständlich eignen sich die vorgenannten Dispergiermittel ganz generell zur Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens. Das erfundungsgemäße Verfahren umfaßt aber auch die Herstellung wässriger Polymerisatdispersionen von selbsterregierenden Polymerisaten, bei denen Monomere, die ionische Gruppen aufweisen, aufgrund einer Abstoßung von Ladungen gleichen Vorzeichens die Stabilisierung bewirken.
- 55 [0044] Bevorzugt werden für das erfundungsgemäße Verfahren nichtionische und/oder anionische Dispergiermittel verwendet. Es können jedoch auch kationische Dispergiermittel eingesetzt werden.
- [0045] In der Regel beträgt die Menge an eingesetztem Dispergiermittel 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der radikalisch zu polymerisierenden Monomeren. Häufig ist es günstig, wenn eine Teil- oder die Gesamtmenge des Dispergiermittels dem Reaktionsmedium vor der Initiierung der radikalischen Polymerisation zugeführt wird. Darauf hinaus kann wenigstens eine Teilmenge des Dispergiermittels dem Reaktionsmedium vorteilhaft auch gemeinsam mit dem Monomerenstrom in während der Polymerisation zugeführt werden.
- 60 [0046] Radikalkettenübertragende Verbindungen werden üblicherweise eingesetzt, um das Molekulargewicht der durch eine radikalisch wässrige Emulsionspolymerisation zugänglichen Polymerisaten zu reduzieren bzw. zu kontrollie-

ren. Dabei kommen im wesentlichen aliphatische und/oder araliphatische Halogenverbindungen, wie beispielsweise n-Butylchlorid, n-Butylbromid, n-Butyljodid, Methylchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Bromoform, Bromtrichlor-methan, Dibromdichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff, Tetraabromkohlenstoff, Benzylchlorid, Benzylbromid, organische Thioverbindungen, wie primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische Thiole, wie beispielsweise Ethan-thiol, n-Propanthiол, 2-Propanthiол, n-Butan-thiол, 2-Methyl-2-propanthiол, n-Pentan-thiол, 2-Pentan-thiол, 3-Pentan-thiол, 2-Methyl-2-butanthiол, 3-Methyl-2-butanthiол, n-Hexan-thiол, 2-Hexan-thiол, 3-Hexan-thiол, 2-Methyl-2-pantan-thiол, 3-Methyl-2-pantan-thiол, 4-Methyl-2-pantan-thiол, 2-Methyl-3-pantan-thiол, 3-Methyl-3-pantan-thiол, 2-Ethylbutan-thiол, 2-Ethyl-2-butanthiол, n-Heptan-thiол und seine isomeren Verbindungen, n-Octan-thiол und seine isomeren Verbindungen, n-Nonan-thiол und seine isomeren Verbindungen, n-Decan-thiол und seine isomeren Verbindungen, n-Undecan-thiол und seine isomeren Verbindungen, n-Dodecan-thiол und seine isomeren Verbindungen, n-Tridecan-thiол und seine isomeren Verbindungen, substituierte Thiole, wie beispielsweise 2-Hydroxyethan-thiол, aromatische Thiole, wie Benzolthiол, ortho-, meta-, oder para-Methylbenzolthiол, sowie alle weiteren im Polymerhandbook 3<sup>rd</sup> edition, 1989, J. Brandrup und E. H. Immergut, John Weley & Sons, Abschnitt II, Seiten 133 bis 141, beschriebenen Schwefelverbindungen, aber auch aliphatische und/oder aromatische Aldehyde, wie Acetaldehyd, Propionaldehyd und/oder Benzaldehyd, ungesättigte Fettsäuren, wie Ölsäure, Diene mit nicht konjugierten Doppelbindungen, wie Divinylmethan oder Vinylcyclohexan oder Kohlenwasserstoffe mit leicht abstrahierbaren Wasserstoffatomen, wie beispielsweise Toluol, zum Einsatz. Es ist aber auch möglich, Gemische sich nicht störender vorgenannter radikalkettenübertragender Verbindungen einzusetzen.

[0047] Die im erfindungsgemäßen Verfahren optional eingesetzte Gesamtmenge der radikalkettenübertragenden Verbindungen, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomeren, ist in der Regel  $\leq 5$  Gew.-%, oft  $\leq 3$  Gew.-% und häufig  $\leq 1$  Gew.-%.

[0048] Günstig ist es, wenn eine Teil- oder die Gesamtmenge der optional eingesetzten radikalkettenübertragenden Verbindung dem Reaktionsmedium vor der Initiierung der radikalischen Polymerisation zugeführt wird. Darüber hinaus kann eine Teil- oder die Gesamtmenge die radikalkettenübertragende Verbindung dem Reaktionsmedium vorteilhaft auch gemeinsam mit dem Monomerstrom in während der Polymerisation zugeführt werden.

[0049] Zur Einstellung definierter Teilchendurchmesser empfiehlt es sich, daß das Emulsionspolymerisat in Gegenwart eines Saatlatex, insbesondere einer Polystyrol- oder Polymethacrylatsaatlatex, hergestellt wird. Diese kann im Polymerisationsgefäß vorgelegt oder in diesem in situ, beispielsweise durch Zugabe einer kleinen Menge an Monomerengemisch 1, vorgebildet werden. Die im Verlauf der radikalisch initiierten wässrigen Emulsionspolymerisation zugesetzte Menge an Dispergiertmittel wird dabei in der Regel so bemessen, daß die kritischen Mizellbildungskonzentration nicht mehr überschritten und so eine Polymerisateilchenneubildung vermieden wird.

[0050] Im Anschluß an die eigentliche Polymerisationsreaktion ist es gegebenenfalls erforderlich, die erfindungsgemäßen wässrigen Polymerisatdispersionen weitgehend frei von Geruchsträgern, wie Restmonomeren und anderen organischen flüchtigen Bestandteilen zu gestalten. Dies kann in an sich bekannter Weise physikalisch durch destillative Entfernung (insbesondere über Wasserdampfdestillation) oder durch Abstreifen mit einem inertem Gas erreicht werden. Die Absenkung der Restmonomere kann weiterhin chemisch durch radikalische Nachpolymerisation, insbesondere unter Einwirkung von Redoxinitiator-systemen erfolgen.

[0051] Häufig werden die erfindungsgemäßen Polymerisatdispersionen vor ihrem Einsatz in den erfindungsgemäßen Zubereitungen, durch Zugabe einer Base, z. B. Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxiden, Ammoniak oder nicht-flüchtigen Aminen, auf einen pH-Wert im Bereich von pH 6 bis pH 10 eingestellt.

[0052] Auf dem Wege der wässrigen Emulsionspolymerisation sind grundsätzlich Dispersionen mit Feststoffgehalten bis zu etwa 80 Gew.-% (Polymerisatgehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Polymerisatdispersion) erhältlich. Aus praktischen Erwägungen werden in der Regel bei den erfindungsgemäßen Polymerisatdispersionen Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-% und häufig von 40 bis 60 Gew.-% bevorzugt. Insbesondere bevorzugt werden wässrige Polymerisatdispersionen mit einem Polymerisatgehalt von 45 bis 55 Gew.-%. Natürlich sind auch wässrige Polymerisatdispersionen mit geringeren Feststoffgehalten herstellbar.

[0053] Erfindungsgemäß bevorzugt weisen die wässrigen Polymerisatdispersionen Mindestfilmbildetemperaturen  $\leq 65^\circ\text{C}$ , insbesondere  $\leq 50^\circ\text{C}$  auf. Unter Mindestfilmbildetemperatur versteht man zum einen die experimentell ermittelbare Temperatur, unterhalb derer die wässrige Polymerisatdispersion keinen geschlossenen Film mehr bildet. Eine experimentelle Ermittlung der Mindestfilmbildetemperatur ist bis zu einer Mindestfilmbildetemperatur von  $0^\circ\text{C}$  möglich. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Mindestfilmbildetemperatur anhand der Glasübergangstemperaturen der beiden Monomerengemische 1 und 2 abgeschätzt werden, wobei die Mindestfilmbildetemperatur näherungsweise der Glasübergangstemperatur entspricht, welche ein Monomerengesamtgemisch, bestehend aus Monomerengemisch 1 und Monomerengemisch 2, aufweist. Vorzugsweise liegt die Mindestfilmbildetemperatur im Bereich von  $0^\circ\text{C}$  bis  $55^\circ\text{C}$  und insbesondere zwischen  $10^\circ\text{C}$  und  $45^\circ\text{C}$ .

[0054] Die erfindungsgemäßen wässrigen Polymerisatdispersionen weisen eine höhere Stabilität im Vergleich zu den im Stand der Technik offenbarten zwei- oder mehrphasigen Systemen auf und haben darüber hinaus in der Regel eine engeren Teilchengrößenverteilung. Sie sind filmbildend und können daher als Bindemittel für pigment- und/oder füllstoffhaltige Beschichtungsmittel eingesetzt werden. Beispiele für pigmenthaltige Beschichtungsmittel sind Dichtmassen, Versiegelungsmassen, Kunststoffdispersionsputze und Anstrichmittel, die auch als Latexfarben oder Dispersionsfarben bezeichnet werden.

[0055] Die erfindungsgemäßen wässrigen Polymerisatdispersionen werden in den Beschichtungsmitteln in der jeweils erforderlichen Menge verwendet.

[0056] Dispersionsfarben enthalten in der Regel 30 bis 75 Gew.-% und vorzugsweise 40 bis 65 Gew.-% nichtflüchtige Bestandteile. Hierunter sind alle Bestandteile der Zubereitung zu verstehen, die nicht Wasser sind, zumindest aber die Gesamtmenge an Bindemittelpolymerisat, Füllstoff, Pigment, Weichmacher oder Koaleszenzmittel (beispielsweise schwerflüchtige Lösungsmittel mit einem Siedepunkt oberhalb  $200^\circ\text{C}/1\text{ bar}$ ) sowie andere polymere und nichtpolymere Hilfsmittel, beispielsweise Biozide, Verdicker oder Entschäumer. Davon entfallen etwa

# DE 100 41 680 A 1

- a) 3 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% auf das Bindemittelpolymerisat,
- b) 5 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, auf wenigstens ein Pigment,
- c) 0 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-%, auf anorganische Füllstoffe und
- d) 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, auf übliche Hilfsmittel.

- 5 [0057] Besonders geeignet sind die erfindungsgemäßen wässrigen Polymerisatdispersionen als Bindemittel für hochglänzende Dispersionsfarben für Substrate, wie Holz, Metall, Papier, Pappe, Kunststoff und mineralische Materialien. Diese hochglänzenden Dispersionsfarben sind in der Regel durch eine Pigmentvolumenkonzentration (PVK) im Bereich von 15 bis 30 charakterisiert. Unter der Pigmentvolumenkonzentration versteht man hier den mit 100 multiplizierten Quotienten, gebildet aus dem Gesamtvolume von Pigmenten plus Füllstoffen und dem Gesamtvolume von Pigmenten, Füllstoffen und Bindemittelpolymerisat (vgl. Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 15, Seite 667, Verlag Chemie, Weinheim, 1978).
- 10 [0058] Typische Pigmente b) für die erfindungsgemäßen Beschichtungen, insbesondere für Dispersionsfarben, sind beispielsweise Titandioxid, vorzugsweise in der Rutilform, Bariumsulfat, Zinkoxid, Zinksulfid, basisches Bleicarbonat, Antimontioxid, Lithopone (Zinksulfid plus Bariumsulfat). Die Beschichtungen können jedoch auch farbige Pigmente, beispielsweise Eisenoxide, Ruß, Graphit, lumineszente Pigmente, Zinkgelb, Zinkgrün, Ultramann, Manganschwarz, Antimonschwarz, Manganviolett, Pariser Blau oder Schweinfurter Grün enthalten. Neben den anorganischen Pigmenten können die erfindungsgemäßen Beschichtungen auch organische Farbpigmente, beispielsweise Sepia, Gummigutt, Kasseler Braun, Foluidinrot, Pararot, Hansagelb, Indigo, Azofarbstoffe, anthrachinoide und indigoide Farbstoffe sowie Di-oxazin-, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Isoindolinon- und Metallkomplexpigmente enthalten
- 15 [0059] Geeignete Füllstoffe c) umfassen grundsätzlich Aluminosilicate, wie Feldspäte, Silicate, wie Kaolin, Talkum, Glimmer, Magnesit, Erdalkalcarbonate, wie Calciumcarbonat, beispielsweise in Form von Calcit oder Kreide, Magnesiumcarbonat, Dolomit, Erdalkalisulfate, wie Calcium- und Bariumsulfat sowie Siliziumdioxid etc. Die Füllstoffe können als Einzelkomponenten eingesetzt werden. In der Praxis haben sich jedoch Füllstoffmischungen besonders bewährt, beispielsweise Calciumcarbonat/Kaolin oder Calciumcarbonat/Talkum. Dispersionsputze können auch gröbere Zuschläge, wie Sande oder Sandsteingranulate, enthalten. In Dispersionsfarben werden naturgemäß feinteilige Füllstoffe bevorzugt.
- 20 [0060] Zur Erhöhung der Deckkraft und zur Einsparung von teuren Weißpigmenten werden in den bevorzugten Dispersionsfarben häufig feinteilige Füllstoffe, z. B. feinteiliges Calciumcarbonat oder Mischungen verschiedener Calciumcarbonate mit unterschiedlichen Teilchengrößen eingesetzt. Zur Einstellung der Deckkraft eines Farbtöns oder der Farbtiefe werden vorzugsweise Abmischungen aus Farbpigmenten und Füllstoffen eingesetzt.
- 25 [0061] Zu den üblichen Hilfsmitteln d) zählen Netz- oder Dispergiermittel, wie Natrium-, Kalium- oder Ammonium-polyphosphate, Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Polyacrylsäuren und von Polymaleinsäuren, Polyphosphonate, wie 1-Hydroxyethan-1,1,-diphosphonsaures Natrium sowie Naphthalinsulfonsäuresalze, insbesondere Natriumsalze.
- 30 [0062] Die Dispergiermittel werden in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersionsfarbe, eingesetzt.
- 35 [0063] Ferner umfassen die Hilfsmittel d) gegebenenfalls auch Verdickungsmittel, beispielsweise Cellulosederivate, wie Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Carboxymethylcellulose, ferner Casein, Gummiarabikum, Tragant-gummi, Stärke, Natriumalginat, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Natriumpolyacrylate, wasserlösliche Copolymerate auf Acryl- und Methacrylsäurebasis, wie Acrylsäure/Acrylamid- und Methacrylsäure/Acrylester-Copolymerate und sogenannte Assoziativverdicker, beispielsweise Styrol/Maleinsäureanhydrid-Copolymerate oder vorzugsweise hydrophob modifizierte Polyetherurethane, wie sie beispielsweise von Chen et al. in J. Coatings Techn. Vol. 69, No. 867, 1997, Seite 73ff. und von Hester et al. in J. Coatings Techn. Vol. 69, No. 864, 1997, Seite 109ff. beschrieben sind.
- 40 [0064] Die Hilfsmittel d) umfassen auch Biozide, Entschäumer sowie Weichmacher bzw. Koaleszenzmittel, welche die Filmbildung des Bindemittelpolymerats unterstützen. Geeignet als Weichmacher bzw. Koaleszenzmittel sind hochsiedende Lösungsmittel, beispielsweise Glykole, wie Triethylenglykol und Tripropylenglykol, Alkylglykolether, wie beispielsweise Ethylenglykolmonobutyl-, -hexyl- oder -2-ethylhexylether, Diethylenglykolmonomethyl-, -butyl-, -hexyl- oder -2-ethylhexylether, Propylenglykolmonomethyl-, -butyl-, -hexyl- oder -2-ethylhexylether, Dipropylenglykolmonomethyl-, -butyl- -hexyl- oder -2-ethylhexylether, Glykolacetate, wie beispielsweise Diethylenglykol-, Triethylenglykol-, Dipropylenglykol- oder Tripropylenglykolacetat, etc. aber auch hochsiedende Kohlenwasserstoffe oder Erdölfraktionen, wie beispielsweise Shellsol®, Marke der Shell AG, BR Deutschland oder aber auch Ester, wie beispielsweise Dioctyl- und Dibutylphthalat, Tributoxyethylphosphat, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrat (Texanol®, Marke der Eastman Chemical Company, USA), Diisobutylester langketiger Dicarbonsäuren (z. B. Lusolvan® FBH, Marke der BASF AG, BR Deutschland) sowie Polypropylenglykolalkylphenylether (Plastilit® 3060, Marke der BASF AG, BR Deutschland).
- 45 [0065] Hydrophile Lösemittel, wie beispielsweise Ethylen-, Diethylen-, Propylen- oder Dipropylenglykol, haben nahezu keine weichmachende Wirkung. Derart hydrophile Lösemittel verlangsamen jedoch das Verdunsten von Wasser und verzögern dadurch die Filmbildung. Sie werden deshalb vor allem als Hilfsmittel zur Verlängerung der Überstreichebarkeit (offene Zeit) und damit zur Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften der Anstrichfarben oder auch zur Einstellung von Froststabilität eingesetzt.

## Beispiele

### 1 Herstellung der wässrigen Polymerisatdispersionen

65

#### 1.1 Erfindungsgemäße Polymerisatdispersion D

- [0065] In einem 2 l-Polymerisationsgefäß mit Rührer und Rückflußkühlung wurden

# DE 100 41 680 A 1

200 g entionisiertes Wasser und  
24 g einer wässrigen Polystyrolatex (Polymerisatfeststoffgehalt 30 Gew.-%, zahlenmittlerer Teilchendurchmesser 33 nm)

vorgelegt und unter Röhren und Stickstoffatmosphäre auf 90°C erhitzt. Dann wurden 1,0 g von Zulauf II zugegeben und die Temperatur beibehalten. Nach 5 Minuten wurden unter Röhren und Beibehaltung der Reaktionstemperatur innerhalb von 150 Minuten, gleichzeitig beginnend, der Rest von Zulauf II und die Gesamtmenge von Zulauf I dem Polymerisationsansatz kontinuierlich zudosiert. Nach Ende von Zulauf II ließ man noch 1 Stunde bei Reaktionstemperatur nachreagieren. Dann kühlte man den Reaktionsansatz auf 80°C ab und stellte den Reaktionsansatz mit 20gew.-%iger wässriger Lösung von Ammoniak einen pH-Wert von 7,5 ein. Danach dosierte man, gleichzeitig beginnend, während 1 Stunde über zwei separate Zuläufe kontinuierlich 10,5 g einer 10gew.-%igen wässrigen Lösung von tert.-Butylhydroperoxid sowie 13,3 g einer 12gew.-%igen wässrigen Lösung von Acetonbisulfit (Additionsprodukt aus Aceton und Natriumhydrogen-sulfit) zu. Anschließend kühlte man den Reaktionsansatz auf Raumtemperatur ab, und filtrierte durch einen Metallfilter mit 250 µm Maschenweite.

## Zulauf I

5

[0066] Zulauf I wurde aus dem Monomerengemisch 1 und dem Monomerengemisch 2 gebildet. Das Monomerengemisch 1 befand sich in einem Zulaufbehälter 1, welcher mit dem Polymerisationsgefäß verbunden war. Der Zulaufbehälter 1 wurde mit einem Ankerrührer gerührt (ca. 100 Umdrehungen pro Minute). Das Monomerengemisch 2 befand sich in einem Zulaufbehälter 2, welcher mit dem Zulaufbehälter 1 verbunden war. Das Monomerengemisch 2 aus Zulaufbehälter 2 wurde innerhalb 150 Minuten in den gerührten Zulaufbehälter 1 eingeleitet während gleichzeitig das in Zulaufbehälter 1 gebildete Monomerengemisch innerhalb von 150 Minuten in das Polymerisationsgefäß eindosiert wurde.

10

## Monomerengemisch 1

15

203 g entionisiertes Wasser  
50,0 g einer 15gew.-%igen wässrigen Lösung von Natriumlaurylsulfat (Steinapol® NLS, Marke der Chemischen Werke Steinau, BR Deutschland)  
25,0 g einer 20gew.-%igen wässrigen Lösung von C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholethoxilat (Ethoxilierungsgrad: 18; Lutensol® AT 18, Marke der BASF AG, BR Deutschland)  
1,0 g tert.-Dodecylmercaptan  
180 g n-Butylacrylat  
7,5 g Methacrylsäure

20

30

## Monomerengemisch 2

25

270 g Methylmethacrylat  
40,0 g N-(2-Methacryloxyethyl)ethylenharnstoff  
2,5 g Acrylsäure

35

## Zulauf II

40

1,0 g Ammoniumperoxodisulfat  
19,0 g entionisiertes Wasser  
[0067] Die resultierende wässrige Polymerisatdispersion wies einen Feststoffgehalt von 49,1 Gew.-% und eine Mindestfilmbildtemperatur von 43°C auf.

45

## Analytik

50

[0068] Die Feststoffgehalte wurden bestimmt, indem eine aliquote Menge 6 Stunden bei 140°C in einem Trockenschrank getrocknet wurde. Es wurden jeweils zwei separate Messungen durchgeführt. Der in den jeweiligen Beispielen angegebene Wert stellt den Mittelwert der beiden Meßergebnisse dar.

[0069] Die Bestimmung der Mindestfilmbildtemperatur (MFT) der Polymerisatdispersionen erfolgte in Anlehnung an Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 19, Seite 17, Verlag Chemie, Weinheim, 1980. Als Meßgerät diente eine sogenannte Filmbildebanks (Metallplatte, an die ein Temperaturgradient angelegt wurde und an die zur Temperaturkalibrierung an verschiedenen Stellen Temperatursensoren angebracht waren, wobei der Temperaturgradient so gewählt wurde, daß das eine Ende der Filmbildebanks eine Temperatur oberhalb der zu erwartenden MFT und das andere Ende eine Temperatur unterhalb der zu erwartenden MFT aufwies. Auf die Filmbildebanks wurde nunmehr die wässrige Polymerisatdispersion aufgebracht. In den Bereichen der Filmbildebanks, deren Temperatur oberhalb der MFT lag, bildete sich beim Trocknen ein klarer Film aus, wohingegen sich in den Bereichen, deren Temperatur unterhalb der MFT lag, ein weißes Pulver bildete. Anhand des bekannten Temperaturprofils der Filmbildebanks wurde die MFT visuell bestimmt (entsprach der Temperatur, bei der sich gerade ein klarer Film ausbildete)).

55

60

### 1.2 Vergleichspolymerisatdispersionen

65

#### 1.2.1 Zweistufige Polymerisatdispersionen V1 bis V4

[0070] In einem 2 l-Polymerisationsgefäß mit Rührer und Rückflußkühlung wurden

200 g entionisiertes Wasser und  
 23,5 g einer wässrigen Polystyrolatex (Polymerisatfeststoffgehalt 30 Gew.-%, zahlenmittlerer Teilchendurchmesser 33 nm)  
 vorgelegt und unter Röhren und Stickstoffatmosphäre auf 90°C erhitzt. Dann wurden 1,0 g von Zulauf III zugegeben und  
 5 die Temperatur beibehalten. Nach 5 Minuten wurden unter Röhren und Beibehaltung der Reaktionstemperatur, gleichzeitig beginnend, der Rest von Zulauf III innerhalb von 160 Minuten und 95 Gew.-% der Gesamtmenge von Zulauf I innerhalb 120 Minuten dem Polymerisationsansatz kontinuierlich zudosiert. Nach 120 Minuten wurden die Gesamtmenge an Zulauf II mit der Restmenge an Zulauf I innerhalb von 5 Minuten durch Röhren gemischt und die resultierende Gesamtmenge während 30 Minuten dem Polymerisationsgefäß zudosiert. Nach Ende von Zulauf III ließ man noch 1 Stunde  
 10 bei Reaktionstemperatur nachreagieren. Dann kühlte man den Reaktionsansatz auf 80°C ab und stellte mit 20gew.-%iger wässriger Lösung von Ammoniak einen pH-Wert von 7,5 ein. Danach dosierte man, gleichzeitig beginnend, während 1 Stunde über zwei separate Zulaufe kontinuierlich 10,5 g einer 10gew.-%igen wässrigen Lösung von tert.-Butylhydroperoxid sowie 13,3 g einer 12gew.-%igen wässrigen Lösung von Acetonbisulfit zu. Anschließend kühlte man den Reaktionsansatz auf Raumtemperatur ab, und filtrierte durch einen Metallfilter mit 250 µm Maschenweite.

15

## Zulaufe

[0071] Zulauf I wurde aus dem Monomerengemisch 1 und Zulauf II aus dem Monomerengemisch 2 gebildet. Das Monomerengemisch 1 befand sich in einem Zulaufbehälter 1, welcher mit dem Polymerisationsgefäß verbunden war. Der Zulaufbehälter 1 wurde mit einem Ankerrührer gerührt (ca. 100 Umdrehungen pro Minute). Das Monomerengemisch 2 befand sich in einem Zulaufbehälter 2, welcher mit dem Zulaufbehälter 1 verbunden war. 95 Gew.-% des Monomerengemisches 1 wurden innerhalb von 120 Minuten in das Polymerisationsgefäß eindosiert. Anschließend wurde die Gesamtmenge des Zulaufs II (Monomerengemisch 2) in den Zulaufbehälter 1 (enthielt noch 5 Gew.-% Monomerengemisch 1) eingeleitet und 5 Minuten durch Röhren gemischt. Die resultierende Gesamtmenge des gebildeten Monomerengemisches führte man dem Polymerisationsgefäß kontinuierlich während 30 Minuten zu.

## Zulauf I (Monomerengemisch 1)

159 g entionisiertes Wasser  
 30 33,1 g einer 15gew.-%igen wässrigen Lösung von Steinapol® NLS  
 12,5 g einer 20gew.-%igen wässrigen Lösung von Lutensol® AT 18  
 1,0 g tert.-Dodecylmercaptan  
 X g n-Butylacrylat (n-BA)  
 Y g Methylmethacrylat (MMA)  
 35 7,0 g Acrylsäure

## Zulauf II (Monomerengemisch 2)

41,0 g entionisiertes Wasser  
 40 30,9 g einer 15gew.-%igen wässrigen Lösung von Steinapol® NLS  
 16,7 g einer 20gew.-%igen wässrigen Lösung von Lutensol® AT 18  
 Z g MMA  
 40,0 g N-(2-Methacryloxyethyl)ethylenharnstoff (UMA)  
 2,0 g Acrylsäure

45

## Zulauf III

1,0 g Ammoniumperoxodisulfat  
 19,0 g entionisiertes Wasser  
 50 [0072] In folgender Tabelle sind die Mengen an n-BA, MMA angegeben, die in den Vergleichsdispersionen V1 bis V4 eingesetzt wurden. Ebenfalls aufgeführt sind die resultierenden Feststoffgehalte (FG) sowie die gemessenen Mindestfilm bildtemperaturen (MFT).

Disper-	X [g]	Y [g]	Z [g]	FG [Gew.-%]	MFT [°C]
sion					
V1	181	225	45,0	49,7	26
V2	166	215	70,0	49,8	31
V3	166	190	95,0	50,0	46
V4	166	165	120	49,4	> 46#)

#) nicht exakt bestimmbar, da Film extrem spröde

65

# DE 100 41 680 A 1

## 1.2.2 Einstufige Polymerisatdispersion V5

[0073] In einem 2 l-Polymerisationsgefäß mit Rührer und Rückflußkühler wurden 200 g entionisiertes Wasser und 23,5 g einer wässrigen Polystyrollatex (Polymerisatfeststoffgehalt 30 Gew.-%, zahlenmittlerer Teilchendurchmesser 33 nm) vorgelegt und unter Rühren und Stickstoffatmosphäre auf 90°C erhitzt. Dann wurden 1,0 g von Zulauf II zugegeben und die Temperatur beibehalten. Nach 5 Minuten wurden unter Rühren und Beibehaltung der Reaktionstemperatur, gleichzeitig beginnend innerhalb von 150 Minuten, der Rest von Zulauf II und die Gesamtmenge von Zulauf I dem Polymerisationsansatz kontinuierlich zudosiert. Nach Ende von Zulauf II ließ man noch 1 Stunde bei Reaktionstemperatur nachreagieren. Dann kühlte man den Reaktionsansatz auf 80°C ab und stellte mit 20 gew.-%iger wässriger Lösung von Ammoniak einen pH-Wert von 7,5 ein. Danach dosierte man, gleichzeitig beginnend, während 1 Stunde über zwei separate Zulaufe kontinuierlich 10,5 g einer 10 gewichtsprozentigen wässrigen Lösung von tert.-Butylhydroperoxid sowie 13,3 g einer 12 gewichtsprozentigen wässrigen Lösung von Acetonbisulfit zu. Anschließend kühlte man den Reaktionsansatz auf Raumtemperatur ab, und filtrierte durch einen Metallfilter mit 250 µm Maschenweite. Der Feststoffgehalt der wässrigen Polymerisatdispersion betrug 49,7 Gew.-% und die MFT 42°C.

### Zulauf I

215 g entionisiertes Wasser  
 50,0 g einer 15 gew.-%igen wässrigen Lösung von Steinapol® NLS  
 10,0 g Sulfobbernsteinsäure (Lumiten® IR-A, Marke der BASF AG, BR Deutschland)  
 1,0 g tert.-Dodecylmercaptopan  
 166 g n-Butylacrylat  
 285 g Methylmethacrylat  
 40,0 g N-(2-Methacryloxyethyl)ethylenharnstoff  
 9,0 g Acrylsäure

### Zulauf II

1,0 g Ammoniumperoxodisulfat  
 19,0 g entionisiertes Wasser

## 2. Bestimmung der anwendungstechnischen Eigenschaften

### 2.1 Herstellen der Farbformulierung

[0074] Die wässrigen Polymerisatdispersionen D sowie V1 bis V5 wurden gemäß den nachfolgenden Angaben zu Hochglanzfarben formuliert:

Bestandteil	Gew.-Teile [g]
Propylenglykol	30,3
Biozid <sup>1)</sup>	1,7
Pigment-Dispergiermittel <sup>2)</sup>	35,0
Lösung von 28 Gew.-% Ammoniak in Wasser	0,8
Koaleszenzhilfsmittel <sup>3)</sup>	16,8
Entschäumer <sup>4)</sup>	4,2
Verdicker <sup>5)</sup>	29,4
Pigment <sup>6)</sup>	250,0

[0075] Die Bestandteile werden gut gemischt und danach folgende Bestandteile unter mischen zugeben:

5	wässrige Dispersion (D, bzw. V1 bis V5)	460,3 (auf Feststoffgehalt von 42 Gew.-% berechnet)
10	Koaleszenzhilfsmittel <sup>1)</sup>	34,3
	Entschäumer <sup>2)</sup>	2,5
15	Verdicker <sup>3)</sup>	17,5
	Wasser	77,4 (auf Feststoffgehalt von 42 Gew.-% der Dispersionen bezogen)
	Summe:	1043,5

Hersteller der Einsatzstoffe:

1) Kathon® LX; 1,5 Gew.-% in Wasser Rohm & Haas Company, USA

2) Orotan® 681 Rohm & Haas Company, USA

20 3) Methylglykol BASF AG, BR Deutschland

4) Byk® 022 BYK-Chemie, USA

5) Acrysol® RM 2020 Rohm & Haas Company, USA

6) Ti-Pure® 700, E.I. du Pont Company, USA

7) Texanol® Eastman Chemical Products, USA

25 [0076] Die gemäß der vorstehend beschriebenen Vorgehensweise frisch hergestellten Dispersionsfarben wurden zunächst für 2 Tage bei 20 bis 25 W (Raumtemperatur) stehengelassen. Anschließend wurden sie durch einen 125 µm-Filter unter Anlegen eines Vakuums filtriert, um Luftblasen und größere Pigmentagglomerate zu entfernen. Die gefilterten Farben wurden anschließend für die Testuntersuchungen und Beschichtungsanwendungen verwendet.

## 30 2.2 Anwendungstechnische Untersuchungen

### 2.2.1 Blockfestigkeit

35 [0077] Die Blockfestigkeit der Farben wurde gemäß ASTM DM 4946 gemessen, wobei sowohl versiegeltes Papier als auch Leneta-Folien als Substrat verwendet wurden. Dabei wurden die Substrate mit einer Naßschichtdicke von 180 µm beschichtet und für 24 Stunden bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit getrocknet. Anschließend wurden Quadrate mit einer Fläche von 3,8 cm<sup>2</sup> ausgeschnitten, paßgenau mit den beschichteten Seiten aufeinander gelegt, mit einem Gewicht von 1 kg beschwert und für 30 Minuten (min) bei 50°C in einem Umluftofen getempert. In einer zweiten Versuchsreihe wurden die beschichteten Quadrate paßgenau aufeinander gelegt, mit einem Gewicht von 2 kg beschwert und für 40 24 Stunden (h) bei 50°C in einem Umluftofen getempert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Dabei erfolgten die Einstufungen gemäß nachfolgender Bewertungsskala:

	Bewertung	Punkte
45	nicht klebrig	10
	kaum klebrig	9
	sehr leichte Klebrigkeit	8
	leichte bis sehr leichte Klebrigkeit	7
	leichte Klebrigkeit	6
50	mäßige Klebrigkeit	5
	sehr klebrig, kein Abriß	4
	5–25% Abriß	3
	25–50% Abriß	2
	50–75% Abriß	1
55	75–100% Abriß	0

### 2.2.2 Glanzmessungen

60 [0078] Der Spiegelglanz der Beschichtungen wurde gemäß ASTM D 523-89 bestimmt. Die Farben wurden hierzu mit Hilfe eines Applikators mit einer Naßschichtdicke von 240 µm auf glatte Glasscheiben aufgebracht. Anschließend wurden die Beschichtungen bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit für 72 Stunden getrocknet. Die Glanzmessungen erfolgten mit den getrockneten Proben in einem kalibrierten Reflektometer. Dabei wurde bei definierten Beleuchtungs- und Beobachtungswinkel festgestellt, inwieweit das eingestrahlte Licht reflektiert (Glanz) oder gestreut (Glanzspleiße) wird. Je höher die Glanzwerte und je niedriger die Glanzspleiße, desto besser wird die Farbe bewertet. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

## Zusammenfassende Darstellung der anwendungstechnischen Farbprüfungen

Dispersion	Blockfestigkeit Folie/Papier	Glanz 20°	Glanz 60°	Glanz- schleier
	1 kg, 30 min [Punkte]	2 kg, 24 h [Punkte]	[%]	[%]
D	10/9	9/8	50	78
V1	6/4	1/0	56	82
V2	8/8	7/0	41	74
V3	9/8	7/4	34	70
V4	9/8	8/7	25	63
V5	8/7	0/0	52	80

[0079] Die vorgenannten Ergebnisse belegen, daß die auf Basis der erfindungsgemäßen wässrigen Polymerisatdispersion D hergestellte Farbformulierung die höchste Blockfestigkeit, insbesondere bei hoher und langanhaltender Belastung, bei gleichzeitig hohen Glanzwerten aufweist.

## Patentansprüche

1. Wässrige Polymerisatdispersion, erhältlich durch radikalisch initiierte wässrige Emulsionspolymerisation eines Monomerengemisches 1 und eines Monomerengemisches 2 nach der Zulauffahrweise, dadurch gekennzeichnet, daß

a) die Polymerisation in einem Polymerisationsgefäß erfolgt, dem während der Polymerisation ein Monomerenstrom  $m$  zugeführt wird,

b) der Monomerenstrom  $m$  aus dem Monomerenteilstrom  $m_1$ , bestehend aus dem Monomerengemisch 1 und/oder dem Monomerenteilstrom  $m_2$ , bestehend aus dem Monomerengemisch 2, gebildet wird,

c) während der Monomerenzufuhr der Mengenanteil des Monomerenteilstroms  $m_2$  am Monomerenstrom  $m$  zunimmt,

d) der Monomerenstrom  $m$  am Beginn der Monomerenzufuhr zu wenigstens 90 Gew.-% aus dem Monomerenteilstrom  $m_1$  besteht,

e) der Monomerenstrom  $m$  am Ende der Monomerenzufuhr zu wenigstens 90 Gew.-% aus dem Monomerenteilstrom  $m_2$  besteht,

f) das Monomerengemisch 1 bei alleiniger Polymerisation ein Polymerisat ergeben würde, dessen Glasübergangstemperatur  $T_g^1 \leq 50^\circ\text{C}$  beträgt,

g) das Monomerengemisch 2 bei alleiniger Polymerisation ein Polymerisat ergeben würde, dessen Glasübergangstemperatur  $T_g^2 > 50^\circ\text{C}$  beträgt,

h) die Differenz zwischen den Glasübergangstemperaturen  $T_g^2$  und  $T_g^1$  wenigstens  $10^\circ\text{C}$  beträgt und

i) das Verhältnis der Gesamtmengen an Monomerengemisch 1 und Monomerengemisch 2 von 20 : 80 bis 45 : 60 : 40 beträgt.

2. Wässrige Polymerisatdispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Monomerenteilstrom  $m_1$  und der Monomerenteilstrom  $m_2$  vor der Zufuhr in das Polymerisationsgefäß gemischt werden.

3. Wässrige Polymerisatdispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasübergangstemperatur  $T_g^1 \leq 30^\circ\text{C}$  und die Glasübergangstemperatur  $T_g^2 \geq 80^\circ\text{C}$  beträgt.

4. Wässrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Gesamtmengen an Monomerengemisch 1 und Monomerengemisch 2 von 30 : 70 bis 60 : 40 beträgt.

5. Wässrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Mengenanteil des Monomerenteilstroms  $m_2$  am Monomerenstrom  $m$  stetig zunimmt.

6. Wässrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Gesamtmenge an Monomerengemisch 1 in einem Vorratsbehälter 1 und die Gesamtmenge an Monomerengemisch 2 in einem Vorratsbehälter 2 befindet, das im Vorratsbehälter 1 befindliche Monomerengemisch dem Polymerisationsgefäß zugeführt und dabei Monomerengemisch 2 aus dem Vorratsbehälter 2 in den Vorratsbehälter 1 eingeleitet und mit dem im Vorratsbehälter 1 befindlichen Monomerengemisch vermischt wird.

7. Wässrige Polymerisatdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomerengemisch 1 zu wenigstens 50 Gew.-% aus wenigstens einem C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylacrylat, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, n-Hexyl- oder 2-Ethylhexylacrylat, einem C<sub>5</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylmethacrylat, beispielsweise n-Pentyl-, n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, 2-Ethylhexyl-, n-Nonyl-, oder n-Decylmethacrylat, einem C<sub>5</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl(meth)acrylat, beispielsweise Cyclopentyl- oder Cyclohexylacrylat oder -methacrylat, einem C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Dialkylmaleinat, beispielsweise Maleinsäuredimethyl- oder -di-n-butylester und/oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Dialkylfumarat, beispielsweise Fumarsäuredimethyl- oder -di-n-butylester und das Monomerengemisch 2 zu wenigstens 50 Gew.-% aus wenigstens einem vinylaromatischen Monomer, beispielsweise Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, o- oder p-Vinyltoluol, einem C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylmethacrylat, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, n-Pro-

# DE 100 41 680 A 1

5      pyl-, iso-Propyl-, n-Butyl- oder tert.-Butylmethacrylat und/oder einem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäurenitril oder -dinitril, wie beispielsweise Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäuredinitril oder Fumarsäuredinitril besteht.  
8. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Polymerisatdispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.  
9. Verwendung einer wässrigen Polymerisatdispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, als Bindemittel in Beschichtungsmitteln.  
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel Pigment und/oder Füllstoffe enthält.  
11. Verwendung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel eine hochglänzende Dispersionsfarbe ist.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**